

DECORATIVE SHEET**Publication number:** JP11138718**Publication date:** 1999-05-25**Inventor:** SHIBATA MASAYUKI; NISHIO TOSHIKAZU**Applicant:** DAINIPPON PRINTING CO LTD**Classification:**

- international: *B32B7/02; B32B27/00; B32B27/18; B32B27/32;
B32B27/40; B32B37/00; B32B7/02; B32B27/00;
B32B27/18; B32B27/32; B32B27/40; B32B37/00;
(IPC1-7): B32B27/32; B32B7/02; B32B27/00;
B32B27/18; B32B27/40; B32B31/00*

- european;**Application number:** JP19970302383 19971105**Priority number(s):** JP19970302383 19971105**Report a data error here****Abstract of JP11138718**

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a decorative sheet having good weatherability and not weakening in its interlayer adhesion in a decorative sheet with olefin resin employed in the base material sheet and an electron beam curing type resin layer employed in the top layer respectively.

SOLUTION: The decorative sheet is that transparent or translucent electron beam curing type resin layer is laminated as a top layer on a color base material sheet consisting mainly of at least olefin resin, the electron beam curing type resin layer has a UV ray absorbent dispersed, and by allowing UV ray permeability in the wavelength of 350 nm to be 30% or lower after being exposed for 100 hrs. by an Eysper UV tester, its weatherability becomes well; moreover, the interlayer adhesive strength never weakens in the base material sheet and top layer.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-138718

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月25日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

B 3 2 B 27/32

B 3 2 B 27/32

Z

7/02

1 0 3

7/02

1 0 3

27/00

27/00

E

27/18

27/18

A

27/40

27/40

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-302383

(22) 出願日

平成9年(1997)11月5日

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 柴田 雅之

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 西尾 俊和

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 弁理士 土井 育郎

(54) 【発明の名称】 化粧シート

(57) 【要約】

【課題】 オレフィン系樹脂を基材シートに、電子線硬化型樹脂層をトップ層にそれぞれ使用した化粧シートであって、耐候性が良好で層間接着力も弱くならない化粧シートを提供する。

【解決手段】 少なくともオレフィン系樹脂を主成分とする着色基材シート上に、透明ないし半透明の電子線硬化型樹脂層をトップ層として積層してなる化粧シートにおいて、電子線硬化型樹脂層に紫外線吸収剤を分散しており、アイスーパーUVテスターによる100時間曝露後の波長350nmでの紫外線透過率を30%以下とすることにより、耐候性が良好となり、しかも基材シートとトップ層の層間接着強度が弱くならない。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともオレフィン系樹脂を主成分とする着色基材シート上に、透明ないし半透明の電子線硬化型樹脂層をトップ層として積層してなる化粧シートにおいて、前記電子線硬化型樹脂層に紫外線吸収剤を分散してあり、アイスーパーUVテスターにて100時間照射後における波長350nmでの前記電子線硬化型樹脂層の紫外線透過率が30%以下であることを特徴とする化粧シート。

【請求項2】 着色基材シート上にウレタン系樹脂にて装飾層が設けられ、その上にトップ層が積層されている請求項1に記載の化粧シート。

【請求項3】 装飾層の上に官能基を有するオレフィン系接着剤層が設けられ、その上にトップ層が積層されている請求項2に記載の化粧シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、木質系板材・棒材、金属板等の表面に貼り合わせて使用される化粧シートに関するものである。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】従来、この種の化粧シートとして、オレフィン系樹脂を主成分とする基材シートに、透明ないし半透明の電子線硬化型樹脂層をトップ層として積層したものが知られている。このタイプの化粧シートは、耐候性の促進曝露試験、例えばアイスーパーUVテスターによる24時間曝露でオレフィン系樹脂層が脆化するとともに、基材シートとトップ層の接着力が100g/inch幅以下になってしまい、粘着テープで容易にトップ層が剥離してしまう。建材製品の場合、Vカット加工や切断加工時の剥がれ防止のため、接着強度は通常1kg/inch幅程度必要であるので、このような加工を行うことができなくなる。

【0003】本発明は、上記のような問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、オレフィン系樹脂を基材シートに、電子線硬化型樹脂層をトップ層にそれぞれ使用した化粧シートであって、耐候性が良好で層間接着力も弱くならない化粧シートを提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明は、少なくともオレフィン系樹脂を主成分とする着色基材シート上に、透明ないし半透明の電子線硬化型樹脂層をトップ層として積層してなる化粧シートにおいて、前記電子線硬化型樹脂層に紫外線吸収剤を分散してあり、アイスーパーUVテスターにて100時間照射後における波長350nmでの前記電子線硬化型樹脂層の紫外線透過率が30%以下であることを特徴とするものである。

【0005】アイスーパーUVテスター（岩崎電気株式

会社製）は、地表に到達する太陽光に含まれない295nm以下の紫外線と450nm以上の可視光の波長を特殊フィルターによりカットし、余分な波長による影響を排除し、屋外暴露に近い現実的な劣化促進を可能にした耐候試験機である。本発明でのテスト条件は、照度60mW/cm²、光源からの距離240mm、ブラックパネル温度63℃である。そして、100時間曝露は屋外曝露の1年間程度に相当するので、内装～準外装建材に要求されるスペックとしては十分（標準的）なものである。また、UVスペクトル295～450nmはまたオレフィン系樹脂の層間接着力の劣化に相関が高いことが分かっており、350nmはこの層間接着力に影響する紫外線の波長帯の略中間の波長である。そして、ポリオレフィン系樹脂の層間接着力と相関する斯かる波長帯での紫外線吸収（乃至は透過）率、及び後述するベンゾトリアゾール等通常の紫外線吸収剤の紫外線吸収スペクトルも、350nmを含む連続スペクトルとなることから、この350nmをオレフィン系樹脂の層間接着力との相関を評価する代表波長に選ぶことにする。

【0006】また、各種実験の結果から判明したことであり、曝露試験前の時点で如何に紫外線の透過率が低くても、曝露中にシートは室温よりも高温（これは促進試験が屋外の曝露かによっても異なるが、最大40～80℃）に達するため、紫外線吸収剤がシートからブリード（渗出）や昇華によって失われてしまうと、それ以降の紫外線曝露を遮蔽し得ないということである。よって、所望の最大耐久曝露時間経過時点においてもなお十分な紫外線吸収（遮蔽）性能を有することが必要であり、その値がオレフィン系樹脂の層間接着力に関しては、代表波長350nmの透過率が30%以下であることが判明し、本発明に至ったものである。

【0007】

【発明の実施の形態】基材シートを形成するオレフィン系樹脂としては、ポリエチレン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテンー1共重合体、ポリプロピレン、プロピレン・ブテンー1共重合体、ポリブテンー1、ブテンー1・プロピレン・エチレン・3元共重合体、ブテンー1・ヘキセンー1・オクテンー1・3元共重合体、ポリメチルペンテン、特公平6-23278号公報記載のオレフィン系エラストマー、或いは特開平6-16832号公報等に記載のオレフィン系エラストマー等が使用できる。これらの樹脂は単独でも2種以上混合してもよい。厚さは50～500μm程度で、延伸シート、未延伸シートのいずれも使用可能である。

【0008】オレフィン系樹脂に添加する顔料としては、チタン白、亜鉛華、弁柄、朱、群青、コバルトブルー、チタン黄、黄鉛、カーボンブラック等の無機顔料、イソインドリノン、ハンザイエローA、キナクリドン、パーマネントレッド4R、フタロシアニンブルー、インダスレンブルーRS、アニリンブラック等の有機顔料

(或いは染料も含む)、アルミニウム、真鍮等の金属顔料、二酸化チタン被覆雲母、塩基性炭酸鉛等の箔粉からなる真珠光沢(パール)顔料等がある。これらは粉末或いは鱗片状箔片として添加、分散せしめられる。この顔料添加による着色は透明着色でも不透明(隠蔽)着色でもよい。

【0009】基材シート上に設けられる装飾層は、グラビア印刷、オフセット印刷、シルクスクリーン印刷、転写シートからの転写印刷等公知の印刷法によりインキ(或いは塗料)にて形成することができる。模様には、木目模様、石目模様、布目模様、皮紋模様、幾何学図形、文字、記号或いは全面ベタ等がある。模様はシートの表面、裏面、表裏両面或いは層間に設ける。インキ(或いは塗料)としては、バインダーとして、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等の塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、イソシアネートとポリオールからなるポリウレタン、アクリル、酢酸ビニル、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、セルロース系樹脂、ポリアミド樹脂等を一種又は二種以上混合して用い、これに前記に列挙した公知の顔料を添加したものを用いる。

【0010】また、装飾層を金属層で形成するには、アルミニウム、クロム等の金属を真空蒸着するなどして形成する。かかる金属層は全面に形成してもよく、前記したような模様を得られるようにパターン状に形成してもよいが、パターン状に形成するには金属不要部分に水溶性インキにより除去層を所望のパターンで設けた上から全面に金属を蒸着させ、しかる後に水洗して上記除去層とともにその直上の金属層を除去するなどの公知の手法による。もちろん、転写印刷法により、予め転写シートに形成しておいた金属層を模様を形成する面に転写させてもよい。

【0011】トップ層に用いる電子線硬化型樹脂としては、具体的には、分子中に(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基等のラジカル重合性不飽和基、エポキシ基等のカチオン重合性官能基又はチオールを2個以上有する単量体、プレポリマー又はポリマーが挙げられる。これら単量体、プレポリマー又はポリマーは単体で用いるか、或いは複数種混合して用いることができる。なお、ここで、例えば、(メタ)アクリロイル基とは、アクリロイル基又はメタアクリロイル基の意味で用いている。

【0012】ラジカル重合性不飽和基を有するプレポリマーの例としては、ポリエステル(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、メラミン(メタ)アクリレート、トリアジン(メタ)アクリレート等が使用できる。分子量としては、通常250~10000程度のものが用いられる。ラジカル重合性不飽和基を有するポリマーとしては、上記ポリマーの重合度を10000以上としたものが用いられる。

【0013】カチオン重合性官能基を有するプレポリマーの例としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂等のエポキシ系樹脂、脂肪族系ビニルエーテル、芳香族系ビニルエーテル等のビニルエーテル系樹脂のプレポリマーが挙げられる。

【0014】ラジカル重合性不飽和基を有する単量体の例としては、(メタ)アクリレート化合物の単官能単量体、例えば、メチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0015】ラジカル重合性不飽和基を有する多官能単量体の例としては、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキサイドトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0016】カチオン重合性官能基を有する単量体の例としては、上記カチオン重合性官能基を有するプレポリマーの単量体が利用できる。チオール基を有する単量体の例としては、トリメチロールプロパントリチオグリコレート、ジペンタエリスリトールテトラチオグリコレート等がある。

【0017】上記電子線硬化型樹脂にさらに耐擦傷性を付加する目的で球状粒子を混合分散してもよい。球状粒子の材質は架橋硬化性樹脂よりも高硬度であればよく、無機粒子及び有機樹脂粒子のいずれでも用いることができるが、耐摩耗性、硬度の点で無機粒子が推奨される。球状粒子の架橋硬化性樹脂との硬度の差は、例えばモース硬度で表した場合は1以上が好ましい。

【0018】球状粒子としては、具体的には、 α -アルミナ、シリカ、酸化クロム、酸化鉄、ダイヤモンド、黒鉛等の無機粒子、及び架橋アクリル等の合成樹脂ビーズ等の有機樹脂粒子が挙げられる。特に好ましい球状粒子は、非常に硬度が高く耐摩耗性に対する効果が大きいことと、球形状のものが比較的容易に得やすい等の理由から、球形の α -アルミナを挙げることができる。

【0019】球状粒子は、真球状、或いは球を偏平にした回転楕円状並びに該真球や回転楕円状に近い形状等のように、表面が滑らかな曲面で囲まれていればよい。球状粒子は、特に粒子表面に突起や角或いは谷間や凹陥部のない、いわゆるカッティングエッジのない球状が好ましい。球状粒子は同じ材質の不定形の粒子と比較して、表面樹脂層それ自体の耐摩耗性を大きく向上させると共に、塗工装置を摩耗させず、塗膜の硬化後もこれと接する他の物を摩耗させず、さらに塗膜の透明度も高くなるという特徴があり、カッティングエッジがない場合、特にその効果が大きい。

【0020】電子線硬化型樹脂層にエンボス加工性を付

与するためには、ウレタンアクリレートの1官能モノマーが使用され、熱可塑性を付与するためにはアクリル共重合体を混合する。ウレタンアクリレートとアクリル共重合体との混合比率は2:8~8:2であることが望ましい。しかしながら、耐折曲げ性を考慮するとウレタンアクリレート比率は4以上が好ましく、また耐汚染性を考慮すると6以下が好ましい。この場合、ウレタンアクリレートの分子量が1000~3000、アクリル共重合体の分子量が10000~30000であることが望ましい。

【0021】電子線硬化型樹脂層にエンボス加工及びワイピング加工を施すには、次の方法が挙げられる。すなわち、電子線硬化型樹脂をロール凹版の少なくとも凹部に充填させると共に、該樹脂に基材シートを接触させて該樹脂が基材シートとロール凹版の間に保存されている状態で電子線を照射して該樹脂を硬化させて凹凸模様を有する基材シートを形成し、該基材シートにワイピングを施して凹凸模様の凹部に着色インキを充填する方法である。また別の方法は、電子線硬化型樹脂をロール凹版の少なくとも凹部に充填させると共に該樹脂に基材シートを接触させて該樹脂が基材シートとロール凹版の間に保存されている状態で電子線を照射して該樹脂を半硬化させて凹凸模様を有するシートを形成し、該シートにワイピングを施して凹凸模様の凹部に着色インキを充填した後、半硬化状態の凹凸模様に電子線を再度照射して電子線硬化型樹脂を完全に硬化させる方法である。

【0022】電子線硬化型樹脂層に分散させる紫外線吸収剤としては、オレフィン系樹脂の層間接着力の紫外線劣化と相関のある紫外域、すなわち350nm(代表値)を含む295~450nmの範囲に吸収又は反射等による遮蔽域を有するものを用いる。例えば、有機系の化合物としては、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-アミル-5'-イソブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-イソブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-イソブチル-5'-アロピルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール等の2'-ヒドロキシフェニル-5-クロロベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤類、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール等の2'-ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤類、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキ

シベンゾフェノン等の2, 2'-ジヒドロキシベンゾフェノン系紫外線吸収剤類、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン等の2-ヒドロキシベンゾフェノン系紫外線吸収剤類、サリチル酸フェニル、4-tert-ブチルフェニル-サリチレート等のサリチル酸エステル系紫外線吸収剤類、2-エチル-ヘキシル-2'-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、エチル-2'-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、オクチル-2'-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート等のシアノアクリレート系紫外線吸収剤類等が用いられる。その他、ベンゾトリアゾール骨格にアクリロイル基又はメタクリロイル基を導入した反応型紫外線吸収剤等も用いられる。また、無機系の化合物としては、粒径1μm以下、可視光線透明度の点でより好ましくは0.2μm以下の酸化亜鉛、酸化鉄、酸化チタン、酸化セリウム等の無機酸化物系の紫外線吸収剤類等が使用される。特に紫外線や熱に曝露された場合のブリード、昇華等による減量が少なく、添加量も比較的少量で済むベンゾトリアゾール或いは微粒子の酸化セリウム等の金属酸化物系が好ましい。

【0023】紫外線による各層の劣化をさらに防止し、耐候性を向上させるためには、他の光安定剤としてラジカル捕捉剤も添加することが好ましい。このラジカル捕捉剤としては、ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケート、ビス-(N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケート、その他、例えば特公平4-82625号公報に開示されている化合物などのヒンダードアミン系ラジカル捕捉剤、ピペリジル系ラジカル捕捉剤等が使用される。なお、ポリオレフィン中にヒンダードアミン系ラジカル捕捉剤からなる光安定剤を添加する場合には、ポリオレフィン樹脂はもとより、ポリオレフィン樹脂シートに隣接するインキ層、接着剤層等の層にはポリウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂等の分子中に塩素原子を含まない樹脂を用いると耐候性向上の点で良好である。もし、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、塩素化ポリオレフィン等の分子中に塩素原子を含む樹脂を用いると、紫外線又は熱の作用によりこれら樹脂から脱塩素反応で塩化水素が発生し、これがヒンダードアミン系ラジカル捕捉剤と反応してその作用を失活・阻害するため、耐候性が十分に向上しない。

【0024】

【実施例】(実施例1)基材シートとしてポリエチレン系エラストマー(タツノ化学製「タフバー」)を使用し、その基材シート上にポリエステルウレタン系インキにてグラビア印刷を施して装飾層を形成した。そして、装飾層の上から接着剤(三井石油化学製「ユニストールP-802」)を全面塗布して接着剤層を形成し、その接着剤層を介して電子線硬化型樹脂層をトップ層として積層することで化粧シート(積層体)を作製した。本実

施例では、電子線硬化型樹脂として大日精化工業製「REB」を使用し、これにベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（旭電化工業製「LA-36」）を0.3重量%、ヒンダードアミン系ラジカル捕捉剤（旭電化工業製「LA-62」）を0.3重量%添加したものを押出しラミネートすることでトップ層を形成した。

【0025】（実施例2）実施例1において、電子線硬化型樹脂に添加する紫外線吸収剤を変えた。すなわち、ベンゾフェノール系紫外線吸収剤（住友化学工業製「SUMISORB103」）を1.5重量%添加し、その他は同様にして化粧シート（積層体）を作製した。

【0026】（比較例）実施例2において、電子線硬化型樹脂に添加するベンゾフェノール系紫外線吸収剤の量を少なくした。すなわち、添加量を0.3重量%に変え、その他は同様にして化粧シート（積層体）を作製した。

【0027】上記の各実施例と比較例で作製した化粧シ

ートにおけるトップ層と同じ単層フィルムを、それぞれ同じ製膜方法で別途作製し、それを紫外線透過率を測定する試験フィルムとした。そして、各フィルムの波長350nmでの初期の紫外線透過率を、U-2000型ダブルビーム分光光度計（日立製作所製）で測定した。さらに、前記と同様の試験フィルムについてアイスーパーUVテスターにて100時間の曝露試験を行った後、波長350nmでの紫外線透過率を測定した。また、上記の各実施例と比較例で作製した化粧シートの曝露試験前後における基材シートとトップ層の密着力を2ミリ角クロスカット試験にて検査した。具体的には、化粧シートの試験片に対して2ミリ角の基盤目状にカッターで切れ目を入れ、セロハンテープで剥離試験を行った。そして、セロハンテープを剥がした後に剥がれずに残っている基盤の目の数をカウントした。結果を表1に示す。

【0028】

【表1】

	透 過 率		密 着 性	
	初期	曝露試験後	初期	曝露試験後
実施例1	3%	15%	100/100	100/100
実施例2	2.5%	28%	100/100	100/100
比較例	3%	35%	100/100	70/100

【0029】この表1の結果から、曝露試験後の波長350nmでの紫外線透過率が30%以下であると、基材シートとトップ層との層間接着力が強く、トップ層の耐候性も良好であることが分かる。

【0030】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の化粧シートは、少なくともオレフィン系樹脂を主成分とする着色

基材シート上に、透明ないし半透明の電子線硬化型樹脂層をトップ層として積層してなる化粧シートにおいて、電子線硬化型樹脂層に紫外線吸収剤を添加してアイスーパーUVテスターによる100時間曝露後の350nmでのUV透過率を30%以下とすることにより、耐候性が良好となり、しかも基材シートとトップ層の層間接着強度が弱くならない。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

B32B 31/00

識別記号

FI

B32B 31/00